

10/202014
PCT/JP03/00303

Rec'd PCT/PTO 20 JUL 2004
16.01.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 1月21日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-011208

[ST.10/C]:

[JP2002-011208]

出 願 人
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

REC'D 14 MAR 2003

WFO PCT

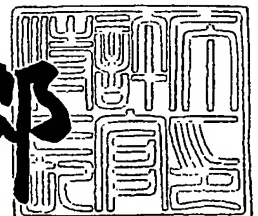
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010177

【書類名】 特許願

【整理番号】 182121

【提出日】 平成14年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/18
D06M 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 阿賀 司

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【プルーフの要否】 要

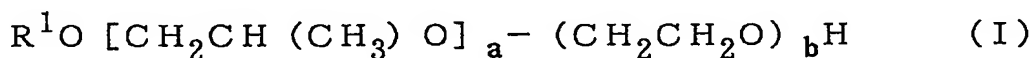
【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油剤水性分散液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも 1 種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体、および

(B) カチオン系界面活性剤と、式 (I) :



【式中、 R^1 は主鎖の炭素数が 5 以上であり、側鎖の炭素数が 3 以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、 a は 3 以上の整数、 b は 10～30 の整数である。】

で示されるノニオン系界面活性剤を必須成分とする界面活性剤、を含有してなる撥水撥油剤水性分散液。

【請求項 2】 式 (I) における R^1 において、側鎖がアルキル基であり、側鎖の数が 3 以上である請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 3】 式 (I) における R^1 の炭素数が 10 以上である請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 4】 式 (I) における R^1 において、側鎖アルキル基が炭素数 1～3 のアルキル基である請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 5】 式 (I) における R^1 において、側鎖がメチル基である請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 6】 式 (I) における R^1 が側鎖メチル基を 4 個有する炭素数 13 のイソトリデシル基、すなわち、 $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2-$ である請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 7】 請求項 1 に記載の分散液を用いる繊維製品の加工法。

【請求項 8】 請求項 1 に記載の分散液を適用した繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撥水撥油剤水性分散液に関し、より詳しくはカチオン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤の存在下で、含フッ素重合体を分散してなる撥水撥油剤水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、特に該重合体を乳化剤により水性媒体中に分散せしめた水性分散液が工業的に広く使用されている。

【0003】

しかし、従来の一般的な水性分散液を希釈して調合される撥水撥油剤加工浴では、処理される生地が処理浴に入る時に、あるいは出る時に受ける機械的衝撃によって分散液が壊れ、重合体の凝集塊が発生する。この凝集塊が生地上に付着して生地汚れとなるトラブルがしばしば発生している。

【0004】

特開2000-282016号公報および特開2001-98033号公報には、撥水撥油剤組成物のノニオン系界面活性剤として、 $\text{RO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_a-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b\text{H}$ を用いることが開示されている。これら文献は、Rは直鎖構造または分岐構造の炭素数8以上のアルキル基またはアルケニル基であることを記載している。しかし、Rが直鎖アルキル基であったり、側鎖の炭素数が2以下である分岐アルキル基である場合には、重合体分散液の希釈液の衝撃安定性は良くない。したがって、望ましくない凝集塊が発生し、撥水撥油性をも損なうという不都合が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水性分散液の希釈液が撥水撥油剤加工浴で生地から受ける機械的衝撃によって壊れることなく、したがって生地汚れを引き起こさない撥水撥油剤水性分散液を提供することにある。

それ故、本来の性能である撥水撥油性をも損なうことなく優れた性能が得られる。

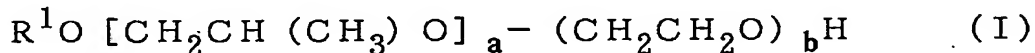
【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体、および

(B) カチオン系界面活性剤と、式 (I) :



[式中、 R^1 は主鎖の炭素数が5以上であり、側鎖の炭素数が3以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、 a は3以上の整数、 b は10～30の整数である。]

で示されるノニオン系界面活性剤を必須成分とする界面活性剤、を含有してなる撥水撥油剤水性分散液を提供する。

本発明の撥水撥油剤水性分散液を水および／または有機溶剤で希釈した希釈液は、衝撃安定性に優れている。

【 0 0 0 7 】

本発明は、撥水撥油剤水性分散液を用いる繊維製品の加工法、および撥水撥油剤水性分散液を適用した繊維製品をも提供する。

【 0 0 0 8 】

[重合体(A)]

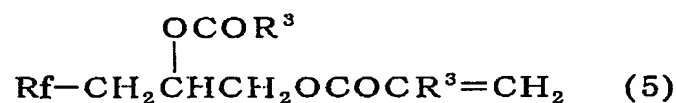
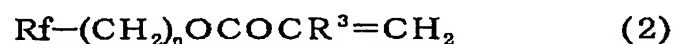
重合体(A)は、単独重合体または共重合体である。

重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

【 0 0 0 9 】

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：

【化1】



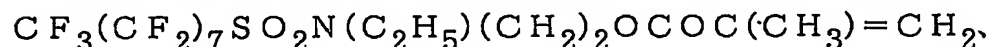
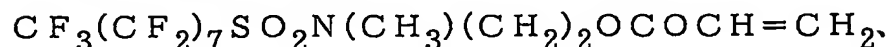
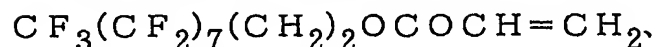
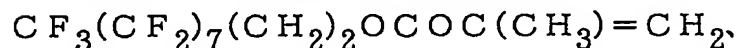
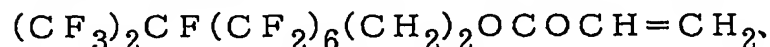
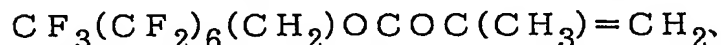
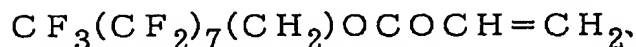
【0010】

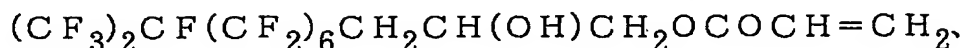
[式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、 R^1 は水素または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^3 は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリール基、nは1～10の整数を表わす。]

で示される(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0011】

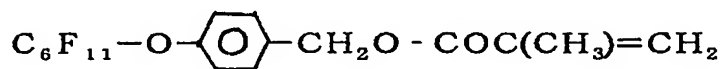
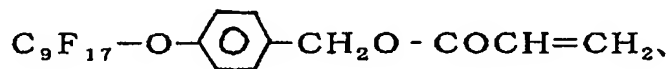
さらに具体的には、





【0012】

【化2】



を例示することができる。

【0013】

他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

(1) アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、β-ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、(2) 酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3) スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5) ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、(6) ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7) N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類および(8) 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類などを例示できる。

【0014】

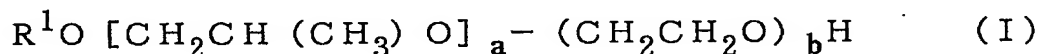
【界面活性剤 (B)】

界面活性剤 (B) は、(B-1) カチオン系界面活性剤と、(B-2) ノニオン系界面活性剤を含んでなる。

カチオン系界面活性剤（B-1）には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、（ドデシルメチルベンジル）トリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ベンジルテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、N-〔2-（ジエチルアミノ）エチル〕オレアミド塩酸塩が包含される。

【0015】

ノニオン系界面活性剤（B-2）は、式（I）：



〔式中、 R^1 は主鎖の炭素数が5以上であり、側鎖の炭素数が3以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、 a は3以上の整数、 b は10～30の整数である。〕

で示される化合物である。

【0016】

式（I）の R^1 において、側鎖がアルキル基であり、側鎖の数が3以上、例えば4以上であることが好ましい。側鎖アルキル基が炭素数1～3のアルキル基、特にメチルであってよい。 R^1 の炭素数が10以上であることが好ましい。 R^1 の炭素数の上限は、50、例えば30であってよい。

式（I）における R^1 が側鎖メチル基を4個有する炭素数13のイソトリデシル基、すなわち、 $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2-$ であるものが特に好ましい。

【0017】

ノニオン系界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤（B-2）以外の一般的なノニオン系界面活性剤（B-3）を併用してもよい。

一般的なノニオン系界面活性剤（B-3）としては、例えば、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン（ C_{12-16} ）チオール、ソルビタンモノ脂肪酸（ C_{7-19} ）またはアルキル（ C_{12-18} ）アミンなどとの縮合生成物が挙げられる。

【0018】

ノニオン系界面活性剤（B-3）の量は、ノニオン系界面活性剤（B-2）100重量部当たり100重量部以下、例えば、50重量部以下であることが望ましい。

カチオン系界面活性剤（B-1）とノニオン系界面活性剤（B-2）および（B-3）との重量比は、0.5 : 9.5 ~ 5 : 5、例えば、1 : 9 ~ 4 : 6であってよい。

界面活性剤（B）の量は重合体（A）100重量部当たり3 ~ 30重量部、例えば5 ~ 20重量部であってよい。

【0019】

[有機溶剤]

本発明の撥水撥油剤水性分散液は、有機溶剤を含有しても含有しなくてもよい。有機溶剤の例としては、既存の水溶性のものが使用可能である。

【0020】

本発明の分散液を製造するには、界面活性剤（B）の存在下で重合性化合物を、必要により有機溶剤を加えた水中で乳化重合して、重合体（A）の乳濁液を得る。必要に応じて、乳濁液に、水および／または界面活性剤を加えて、撥水撥油剤水性分散液を得る。撥水撥油剤水性分散液の重合体濃度は、例えば、0.1 ~ 50重量%である。

【0021】

本発明の分散液を適用する適当な基体は、フィルム、繊維、糸、織布、カーペットならびに天然重合体物質や変性された天然重合体物質や合成重合体物質から得られたフィラメント、繊維あるいは糸で作られた製品である。基体は、繊維、糸または布の形態である繊維製品であることが好ましい。

【0022】

本発明の分散液を基体に適用するには、塗布、浸漬、吹きつけ、パディング、ロール被覆あるいはこれらの方法の組み合わせによるのが望ましい。例えば、浴の固形分量を0.1～10重量%にすることによってパッド浴として使用する。基体をこの浴でパッドし、次に普通絞りロールで過剰の液を除いて乾燥吸収(基体上の乾燥重合体の重量)が基体の約0.01～1重量%となるようにする。次いで処理基体を100～200℃に加熱するのがよい。

【0023】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

【0024】

特性は、次のようにして測定した。

撥水撥油性

重合体分散液を固形分濃度が0.08重量%になるよう水で希釈して処理液を調製する。ポリエステル布を処理液に浸漬し、マングルで絞って、ウェットピックアップ65%とし、100℃で2分間乾燥し、160℃で1分間熱処理した後、処理布の撥水撥油性を評価する。

【0025】

撥水性はJIS-L-1092のスプレー法による撥水性No. (下記表1参照)をもって表す。

撥油性はAATCC-TM118によって下記表2に示す試験溶液を試験布上、2箇所数滴たらし、30秒後の浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

【0026】

【表1】

表1

撥水性No.	状 態
5	表面に付着湿潤のないもの
4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
3	表面に部分的湿潤を示すもの

- 2 表面に湿潤を示すもの
 1 表面全体に湿潤を示すもの

【0027】

【表2】

表2

撥油性	試験溶液	表面張力 (dyne/cm, 25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン 35 / ヌジオール 65 混合溶液	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1 に及ばないもの	—

【0028】

機械的安定性

水性分散液を水道水で固形分濃度 0.2 重量%に希釈し、これをホモミキサーで 3,000 rpm×10 分攪拌し、発生したスカムを黒の綿布に濾過した。

○： スカムが全くない

△： スカムが少しある

×： スカムが多い

【0029】

化学的安定性

水性分散液を水道水で固形分濃度 0.6 重量%に希釈し、そこヘナイロン用 F I X 剤 0.03 重量%を添加し、よくかき混ぜて凝集物の発生を観察した。

○： 凝集物の発生が全くない

△： 凝集物がわずかに発生する

×：凝集物が多量に発生する

【0030】

貯蔵安定性

水性分散液（固形分30重量％）を、40℃で1ヶ月保存し、沈降の発生を観察する。

○：全く沈降なし

△：わずかに沈降あり

×：多く沈降あり

【0031】

実施例1

$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ ($n=6,8,10,12,14$; n の平均8) (FA) (100g)、ステアリルアクリレート (StA) (45g)、N-メチロールアクリルアミド (N-MAM) (5g)、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド (TMOAC) (3g)、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル (POPPOE-ITDE) (12g)、トリプロピレングリコール (TPG) (40g)、および純水 (200g) を、60℃で15分間攪拌した。

【0032】

次に、50～60℃に保持しながらゴウリン社製高圧乳化機（処理能力：0.4 L/分）を用いて400 kg/cm²で10分間乳化した。

次に、1 Lのオートクレーブに移し、窒素置換後V-50 (0.75g) を加え、攪拌しながら、60℃で5時間重合を行い、撥水撥油剤水性分散液を調製した。

撥水撥油剤水性分散液について、撥水撥油性、機械的安定性、化学的安定性を評価した。結果を表Bに示す。

【0033】

実施例2

表Aに示すように、実施例1におけるモノマーの種類、カチオン系界面活性剤の種類、ノニオン系界面活性剤の種類および有機溶剤の種類と量を変える以外は

実施例 1 と同様に操作を行った。結果を表 B に示す。

【0034】

実施例 3

FA (100 g)、2-エチルヘキシルメタクリレート (2EHMA) (7 g)、N-MAM (3 g)、ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド (BODMAC) (5 g)、POPPOE-ITDE (10 g)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPGMME) (30 g)、および純水 (200 g) を、60℃で15分間攪拌した。

次に、50～60℃に保持しながらゴウリン社製高圧乳化機（処理能力：0.4 L/分）を用いて400 kg/cm²で10分間乳化した。

次に、1 Lのオートクレーブに移し、窒素置換後VC1 (40 g) を圧入したのちV-50 (0.75 g) を加え、攪拌しながら60℃で10時間重合を行い、撥水撥油剤水性分散液を調製した。撥水撥油剤水性分散液について、撥水撥油性、機械的安定性、化学的安定性を評価した。結果を表 B に示す。

【0035】

実施例 4

表 A に示すように、実施例 3 におけるモノマーの種類、カチオン系界面活性剤の種類、ノニオン系界面活性剤の種類および有機溶剤の種類と量を変える以外は実施例 3 と同様に操作を行った。結果を表 B に示す。

【0036】

比較例 1

POPPOE-ITDE の代わりにポリオキシエチレンラウリルエーテル (POE-LE) を用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

比較例 2

TMOAC を用いない以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

【0037】

比較例 3

POPPOE-ITDE の代わりにポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート (POE-SMO) を用いる以外は、実施例 3 と同様の操作を行った。

比較例 4

POPPOE-ITDEの代わりにポリオキシプロピレンポリオキシエチレンセチルエーテル (POPPOE-CE) を用いる以外は、実施例 3 と同様の操作を行った。

【0038】

【表 3】

表A

	共重合体	カチオン系 界面活性剤	/ニオン系界面活性剤	有機溶剤
実施例1	FA/StA/N-MAM=100/45/5(g)	TMOAC 3g	POPPOE-ITDE 12g	TPG 40g
実施例2	FA/2EHA/DAAM=120/20/10(g)	DODMAC 9g	POPPOE-ITDE 14g	DPG 60g
実施例3	FA/2EHMA/N-MAM/VCI=100/7/3/40(g)	BODMAC 5g	POPPOE-ITDE 10g	DPGMMME 30g
実施例4	FA/StA/DAAM/VCI=100/20/10/20(g)	DODMAC 1g	POPPOE-ITDE 6g POE-SMO 3g	PG 80g

【0039】

実施例における略号は以下の化合物を示す。

FA : $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (n=6,8,10,12,14 ; 平均8)

StA : ステアリルアクリレート

2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

2EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

VC1 : 塩化ビニル

N-MAM : N-メチロールアクリルアミド

DAAM : ダイアセトンアクリルアミド

【0040】

TMOAC : トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド

DODMAC : ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド

BODMAC : ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド

POPPOE-ITDE : ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル

POE-LE : ポリオキシエチレンラウリルエーテル

POE-SMO : ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート

【0041】

POPPOE-CE : ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンセチルエーテル

TPG : トリプロピレングリコール

DPG : ジプロピレングリコール

DPGMME : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

PG : プロピレングリコール

V-50 : アゾビスアミジノプロパンジヒドロクロライド

【0042】

【表 4】

表B

	撥水撥油性								機械的安定性	化学的安定性	貯蔵安定性
	初期		耐久性								
			HL-0		HL-3		DC-3				
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性			
実施例1	5	6	4	4	4	4	3	○	○	○	
実施例2	5	7	4	4	4	4	3	○	○	○	
実施例3	5	7	5	5	5	4	4	○	○	○	
実施例4	5	6	5	5	4	4	3	○	○	○	
比較例1	5	6	4	4	4	3	3	×	△	○	
比較例2	4	5	3	3	3	3	2	△	○	×	
比較例3	5	6	4	4	4	4	2	△	△	△	
比較例4	5	5	4	4	3	3	3	×	○	○	

【0043】

撥水撥油性の評価方法；

HL-0 : 初期 (洗濯およびドライクリーニング前)

HL-3 : JIS L-0217-103 法による洗濯 3 回後

DC-3 : JIS L-1092-322 法によるドライクリーニング 3 回後

撥水性は JIS L-1092 のスプレー法、撥油性は AATCC-118 法による。

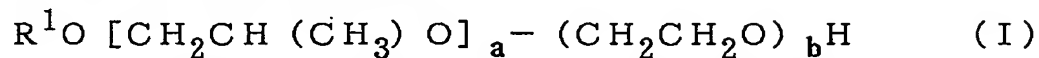
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的衝撃によって壊れることなく、生地汚れを引き起こさない撥水撥油剤水性分散液を提供することにある。

【解決手段】 (A) 含フッ素重合体、および

(B) カチオン系界面活性剤と、式 (I) :



[式中、 R^1 は主鎖の炭素数が5以上であり、側鎖の炭素数が3以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、 a は3以上の整数、 b は10～30の整数である。]で示されるノニオン系界面活性剤を必須成分とする界面活性剤を含有してなる撥水撥油剤水性分散液を提供する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名	ダイキン工業株式会社